

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/000733 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C02F 1/04,  
1/02, B01D 3/14, 53/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006589

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Juni 2003 (23.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 29 103.9 25. Juni 2002 (25.06.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St.-Pe-  
ter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

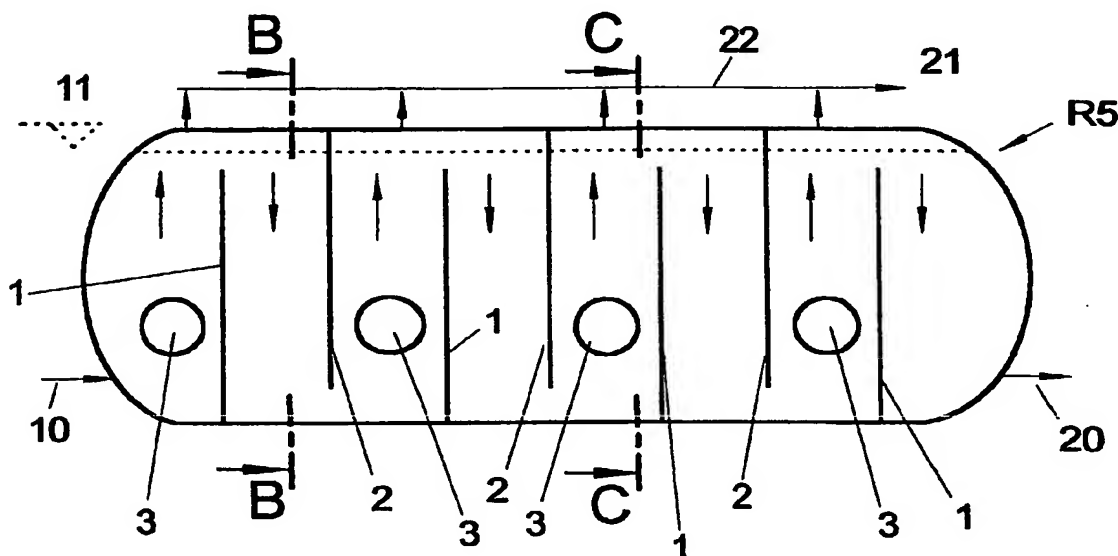
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RUECH, Wolf-  
gang [AT/AT]; Kainzing 15, A-4753 Taiskirchen (AT).  
NEUMÜLLER, Christoph. [AT/AT]; Nietzschestrasse  
21, A-4020 Linz (AT). SCHRÖDER, Frank [DE/DE];  
Borsdorfer Strasse 23, A-04683 Albrechtshain (AT).(74) Anwalt: GROSS, Felix; Maikowski & Ninnemann, Post-  
fach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: THERMAL WATER TREATMENT DEVICE AND METHOD

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR THERMISCHEN WASSERAUFBEREITUNG



(57) Abstract: The invention relates to a device for thermally purifying waste water, comprising a tank through which waste water can flow. The inventive device is characterized by having at least one flow guiding means (1, 2) for guiding the waste water inside the tank (R5) in an essentially meandering manner, and by having at least one heating means (3) inside the tank (R5) for regulating a predetermined temperature.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur thermischen Abwasserreinigung mit einem vom Abwasser durchströmbarcn Behälter, gekennzeichnet durch mindestens ein Strömungsleitmittel (1, 2) für eine im Wesentlichen mäanderförmige Führung des Abwassers im Behälter (R5) und mindestens einem Heizmittel (3) im Behälter (R5) zur Einstellung einer vorbestimmten Temperatur.



RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Beschreibung

### Vorrichtung und Verfahren zur thermischen Wasseraufbereitung

- 5 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 9.

10 In der Verfahrenstechnik müssen häufig Abwasserströme von unerwünschten Stoffen gereinigt werden. Dazu ist es bekannt, die Abwässer thermisch zu behandeln.

15 Damit die Behandlung erfolgreich ist, d.h. die für die Einleitung in ein Gewässer nötige Güte hat, ist eine gewisse Verweilzeit bei vorbestimmten Temperaturen notwendig.

20 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zu schaffen, die besonders für die Reinigung von Abwässern geeignet ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

25 Durch die Verwendung mindestens eines Strömungsleitmittels wird eine im Wesentlichen mäanderförmige Führung des Abwassers im Behälter erreicht. Damit wird die Rückvermischung vermieden. Durch mindestens ein Heizmittel im Behälter (Hydrolizer) wird die Einstellung einer vorbestimmten Temperatur ermöglicht.

30 Vorteilhafterweise weist das Strömungsleitmittel mindestens eine Wand auf, um die die Abwasserströmung geleitet wird. Besonders vorteilhaft ist es, wenn als Strömungsleitmittel abwechselnd parallel eine Wand mit einem Überlaufwehr und  
35 eine Wand mit einem Unterlaufwehr angeordnet ist. Damit wird das Abwasser mäanderförmig durch den Behälter geleitet.

Mit Vorteil ist ein Heizmittel zwischen zwei Strömungsleitmitteln angeordnet, insbesondere in einem Bereich einer aufsteigenden Störmung. Durch die aufsteigen Blasen wird die Strömung unterstützt.

5

Dabei ist es vorteilhaft, wenn ein Heizmittel eine von Dampf durchströmbare Vorrichtung, insbesondere ein Rohrbündel aufweist. Auch ist es vorteilhaft, wenn das Heizmittel eine elektrische Heizung aufweist.

10

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung liegt vor, wenn der Behälter zylindrisch ausgebildet ist, wobei die Längsachse horizontal ausgebildet ist. Bei einer weiteren vorteilhaftern Ausgestaltung weist der Behälter an der Oberseite eine Sammelleitung zur Abführung von Gasen auf.

15

Auch ist es vorteilhaft, wenn mindestens zwei Vorrichtungen dieser Art in Reihe geschaltet sind.

20

Die Aufgabe wird für melaminhaltige Abwässer auch durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 9 gelöst. Demnach wird eine effiziente Zersetzung die Temperatur in der Vorrichtung größer gleich 190°C eingestellt, insbesondere im Bereich von 220°C bis 240°C. Dabei liegt der Druck vorteilhafter Weise zwischen 30 und 60 bar, insbesondere zwischen 30 bar und 60 bar.

25

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren der Zeichnungen an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

30

Fig. 1 ein Fließbild einer Abwasserreinigung einer Melaminanlage;

35

Fig. 2a eine schematische Schnittansicht entlang der Längsachse einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung;

Fig. 2b eine schematische Schnittansicht quer zur Längsachse entlang der Ebene B-B in Fig. 2a;

- 5 Fig. 2c eine schematische Schnittansicht quer zur Längsachse entlang der Ebene C-C in Fig. 2b.

Im Folgenden wird das eine Ausführungsform des  
erfindungsgemäßen Verfahrens und eine Ausführungsform einer  
10 erfindungsgemäßen Vorrichtung anhand der Aufbereitung von  
Abwasser einer Melamin-Anlage dargestellt. Grundsätzlich ist  
die Vorrichtung aber auch zur Aufbereitung von anderen  
Abwässern verwendbar.

- 15 Bevor auf die konstruktiven Details der Vorrichtung  
eingegangen wird, soll das Abwasserreinigungsverfahren  
beschrieben werden.

Das von einer Melaminanlage bzw. aus einem  
20 Sammelbehältersystem kommende Abwasser enthält eine Mischung  
aus folgenden Stoffen bzw. ihren Ammonium- und Natriumsalzen  
(typische Werte):

	• Ammoniak	1-10 g/kg
25	• Kohlendioxid	1-18 g/kg
	• Harnstoff	bei An- und Abfahrprozessen
	• Cyanursäure	0.1-0.2 g/kg
	• Ammelid	2-6 g/kg
	• Ammelin	4-12 g/kg
30	• Melamin	2-6 g/kg
	• Melam	0.01g/kg
	• Cyanmelamin	
	• Ureidomelamin	
	• NaOH	7-17 g/kg
35	Fogt pH-Wert von um 12	

Ziel ist es, aus die schädlichen Wasserinhaltsstoffe des Abwassers zu zersetzen, um  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2^-$  und  $\text{NH}_4^+$  zu erhalten. Es soll ein neutrales bis mindestens  $30^\circ\text{C}$  kühlbare, ammoniakfreies Abwasser (je nach

5 Einleitbedingungen) vorliegen.  $\text{NH}_3$  und Teile des  $\text{CO}_2$  werden weiter verwendet.

Die am stärksten aus dem Abwasser ausfallende Verbindung ist Melamincyanurat, ein Salz der Cyanursäure. Deshalb muss die  
10 Cyanursäure weit genug abgebaut werden.

Bei der Abkühlung ausfallendes Melamincyanurat verlegt sofort die Kühler. Wird der Feststoff in einem Kristallisierungsapparat auskristallisiert ist das aufwendig  
15 und die Verwendung des Feststoffes wird erschwert. Melamin hat meist noch eine etwas höhere Konzentration, die aber, wenn der Ammoniak gut abgetrennt ist, für die Einleitbedingungen hinsichtlich der erlaubten Grenzwerte meist noch nicht kritisch ist.

20

Alle Melamin- und Oxoamminotriazine (OAT) werden mit Wasser stufenweise zu Ammoniak und Kohlendioxid abgebaut. Der Gleichgewichtsdruck, der sich über der Lösung einstellt und der gehalten werden muss, um Verdampfung zu verhindern, hängt  
25 von der Temperatur und dem Ammoniak- und Kohlendioxidgehalt der Lösung ab.

Um eine akzeptable Abbaugeschwindigkeit der unerwünschten Substanzen im Abwasser zu erzielen, muss die Temperatur  
30 größer gleich  $190^\circ\text{C}$  gewählt werden. Je höher die Temperatur gewählt wird, desto schneller wird die Reaktion des Abbaus ablaufen, was den Apparat tendenziell verkleinert und verbilligt. Aber mit steigender Temperatur steigt der Gleichgewichtsdruck, was den Apparat tendenziell wegen der  
35 steigenden Wandstärken verteuert. Ein geringer Teil kann auch verdampft werden. Da der Dampf eine wesentlich höhere Ammoniak- und Kohlendioxidkonzentration als die Flüssigkeit

besitzt, sinkt die Konzentration dieser Stoffe in der Flüssigphase und der Gleichgewichtsdruck fällt, was tendenziell zu einer Verbilligung des Apparates führt. Da der Hauptteil des Dampfes aber aus Wasser besteht und die

5 Wärmebilanz beim Gegenstrom-Wärmetausch Ein-/Austritt stört, stellt die Verdampfung einen erheblichen Energieverlust dar, der die Prozesskosten tendenziell erhöht.

Zwischen diesen Tendenzen wird ein Optimum gesucht, das bei

10 220 bis 260°C Reaktionstemperatur und einem Druck von 30 bis 100 bar, insbesondere 30 bar bis 60 bar liegt. Die Verdampfung ergibt sich dann aus der Beladung des Abwassers.

Das Grundfließbild ist Fig. 1 dargestellt. Die

15 erfindungsgemäße Vorrichtung zur thermischen Zerlegung ist der Hydrolizer R5, der über vom Abwasserstrom durchströmt wird. Im folgenden wird die Anbindung dieses Apparates an die Melaminanlage dargestellt.

20 Das belastete Abwasser wird im Wärmetauscher E1 mit der Restwärme des am Kolonnensumpf C8 abgezogenen Abwassers vorgewärmt. Mit der Pumpe P2 wird es auf Hydrolysedruck gebracht, d.h. den Druck bei dem der thermische Abbau betrieben werden soll. Im Gegenstromwärmetauscher E3 wird es

25 mit der Wärme des vom Hydrolizer R5 abströmenden Wasser fast bis zur Reaktionstemperatur vorgeheizt. Der Wärmetauscher E4 dient zum Anfahren der Anlage und zum Ausgleich von Abstrahlungs- und Wärmetauschverlusten. Im beheizten Hydrolizer R5 finden die chemischen Umsetzungen zu Ammoniak

30 und Kohlendioxid bei Reaktionsdruck und Reaktionstemperatur statt. Dabei fällt der pH-Wert. Reaktionswärmen und Verdampfungsverluste werden über die Heizregister im Hydrolizer R5 zugeführt. Der Druck im Hydrolizer R5 wird über das Entspannungsventil V7 geregelt. Der Dampf wird der

35 Kolonne C8 zugeführt. Der Füllstand im Hydrolizer R5 wird über das Entspannungsventil V8 geregelt, nachdem der Abstrom seine Wärme im Gegenstromwärmetauscher E3 an den Zustrom

abgegeben hat. Damit entstehen abgesehen von den Verdampfungsverlusten minimale Wärmeverluste, auf beiden Seiten des Wärmetauschers herrscht der gleiche Druck, Reaktionsdruck und am Flüssigkeitsspannungsventil V6 kommt es  
5 nicht zur Teilverdampfung.

In der geteilt ausgeführten Kolonne C8, C9 wird in der Kolonne C8 der Ammoniak ausgetrieben. Die Kolonne C8 wird am Sumpf über den Wärmetauscher E14 beheizt. Das Abwasser wird  
10 am Sumpf der Kolonne über den erwähnten Wärmetauscher E1 mit der Pumpe P15 füllstandsgeregelt abgezogen. Das Abwasser wird mit Kohlendioxid neutralisiert und dem Kanal zugeführt. Der Dampf der Kolonne C8 wird der Gaswäsche C9 unten zugeführt. Am Sumpf von C9 wird über P10 Flüssigkeit abgezogen. Diese  
15 wird über V17 Stromgeregelt in einen Rücklauf für C8 und in einen über E11 stark gekühlten Rücklauf für C9 aufgeteilt. Durch die starke Kühlung des Rücklaufes von C9 kann der gesamte Gasstrom in C9 kondensiert werden. Ein Teil des von P10 geförderten Stromes wird darüber hinaus über eine  
20 Füllstandsregelung über die Pumpe P12 ausgekreist. Dieser Strom ist eine konzentrierte wässrige Lösung von Ammoniak und Kohlendioxid der in der Harnstoffanlage aufgearbeitet wird. Über das Ventil V13 wird der Druck in den Kolonnen gehalten und Inert ausgekreist. Die Abluft kann einer Wäsche zugeführt  
25 werden.

In Fig. 2a, 2b, 2c sind eine Ausführungsform des Hydrolizer R5 dargestellt. Fig. 2a zeigt dabei eine schematische Schnittansicht, die Fig. 2b und 2c zeigen Schnitte entlang  
30 der Linien B-B, bzw. C-C.

Der Hydrolizer R5 kann prinzipiell auch in mehreren in Reihe geschalteten Apparaten ausgeführt werden, wobei der Hauptgasanteil im ersten entsteht.

35

Der Hydrolizer R5 ist ein zylindrischer liegender Apparat, dessen Enden mit elliptischen Böden abgeschlossen sind. Das



Innere besteht aus einem System von mehreren verbundenen Kammern, die durch die wechselseitig angeordneten Über- und Unterlaufwehre 1, 2 als Strömungsleitmittel entstehen. Die Wehre sorgen für ein wechselseitiges Auf- und Abströmen der Flüssigkeit und sorgen so für geringe Rückvermischung. Das Abwasser tritt am Eintritt 10 in den Hydroliter R5 und strömt gemäß der angegebenen Pfeilrichtung durch den Apparat und tritt beim Auslass 20 wieder aus dem Apparat aus.

- 10 Im unteren Teil der Kammern mit Aufstrom befindet sich jeweils ein Heizregister 3 als Heizmittel. Die durch den Wärmeeintrag einsetzende Blasenbildung unterstützt so die Gesamtströmung.
- 15 Das Heizregister 3 besteht z.B. aus einer Rohrschlange oder einem Rohrbündel, die mit Dampf beheizbar sind. Auch andere Einbauten z.B. Siebböden sind an Stelle der Wehre denkbar. Der Flüssigkeitsspiegel 11 steht zwischen der Apparateoberkante und der Oberkante der Überlaufwehre 1, so
- 20 dass einerseits der Überlauf gewährleistet ist und andererseits ein gemeinsamer Gasraum zwischen Auf- und Abstromkammer entsteht. Jeder Gasraum ist in eine darüber liegende Sammelleitung 21 eingebunden, die Gasabführung 22 und Atmung und damit einheitlichen Füllstand in allen Kammern
- 25 ermöglicht.

In den Fig. 2b und 2c sind zwei Schnittansichten entlang der Ebene B-B bzw. C-C dargestellt. Dabei zeigt die Fig. 2b eine Seitenansicht eines Strömungsleitmittels 2 mit einem Unterlaufwehr. Fig. 2a zeigt ein Strömungsleitmittel 1 mit einem Überlaufwehr.

- Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele.
- 35 Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, die von der erfindungsgemäßen Vorrichtung und dem erfindungsgemäßen

Verfahren auch bei grundsätzlich anders gearteten  
Ausführungen Gebrauch machen.

## Patentansprüche

1. Vorrichtung zur thermischen Abwasserreinigung mit einem vom Abwasser durchströmbaren Behälter,  
5 gekennzeichnet durch  
mindestens ein Strömungsleitmittel (1, 2) für eine im wesentlichen mäanderförmige Führung des Abwassers im Behälter (R5) und mindestens einem Heizmittel (3) im Behälter (R5) zur Einstellung einer vorbestimmten Temperatur.  
10
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Strömungsleitmittel (1, 2) mindestens eine Wand, insbesondere durch einen Siebboden gebildet, aufweist, um die die Abwasserströmung geleitet  
15 wird.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Strömungsleitmittel (1, 2) abwechselnd parallel eine Wand mit einem Überlaufwehr und  
20 eine Wand mit einem Unterlaufwehr angeordnet ist.
4. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Heizmittel (3) zwischen zwei Strömungsleitmitteln (1, 2)  
25 angeordnet ist, insbesondere in einem Bereich einer aufsteigenden Störung.
5. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das  
30 Heizmittel (3) eine von Dampf durchströmbare Vorrichtung, insbesondere ein Rohrbündel aufweist.
6. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das  
35 Heizmittel (3) eine elektrische Heizung aufweist.
7. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden

Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter zylindrisch ausgebildet ist, wobei die Längsachse horizontal ausgebildet ist.

- 5     8. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter an der Oberseite eine Sammelleitung (22) zur Abführung von Gasen aufweist.
- 10    9. Vorrichtung zur thermischen Abwasserreinigung, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Vorrichtungen (R5) in Reihe geschaltet sind.
- 15    10. Verfahren zur thermischen Abwasserreinigung von melaminhaltigem Abwasser unter Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der Vorrichtung (R5) größer gleich 190°, insbesondere im Bereich von 220°C bis 230°C.
- 20    11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in der Vorrichtung (R5) zwischen 30 und 100 bar, insbesondere zwischen 30 bar und 60 bar liegt.
- 25    12. Verfahren zur thermischen Abwasserreinigung von melaminhaltigem Abwasser unter Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Abwasser vor dem Hydrolizer (R5) mindestens einmal vorgewärmt wird.
- 30    13. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Vorwärmung des Zulaufs des Hydrolizers durch einen Wärmetauscher (E3) erfolgt, der im Gegenstrom mit dem Ausgangsstrom des Hydrolizers (R5) beheizt wird.
- 35    14. Verfahren zur thermischen Abwasserreinigung von melaminhaltigem Abwasser unter Verwendung einer Vorrichtung

nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Abwasser über den Hydrolizer (R5) zu einer Kolonne (C8) geleitet wird, wobei das Kopfprodukt der Kolonne (C8) zur Gaswäsche (C9) geleitet wird.

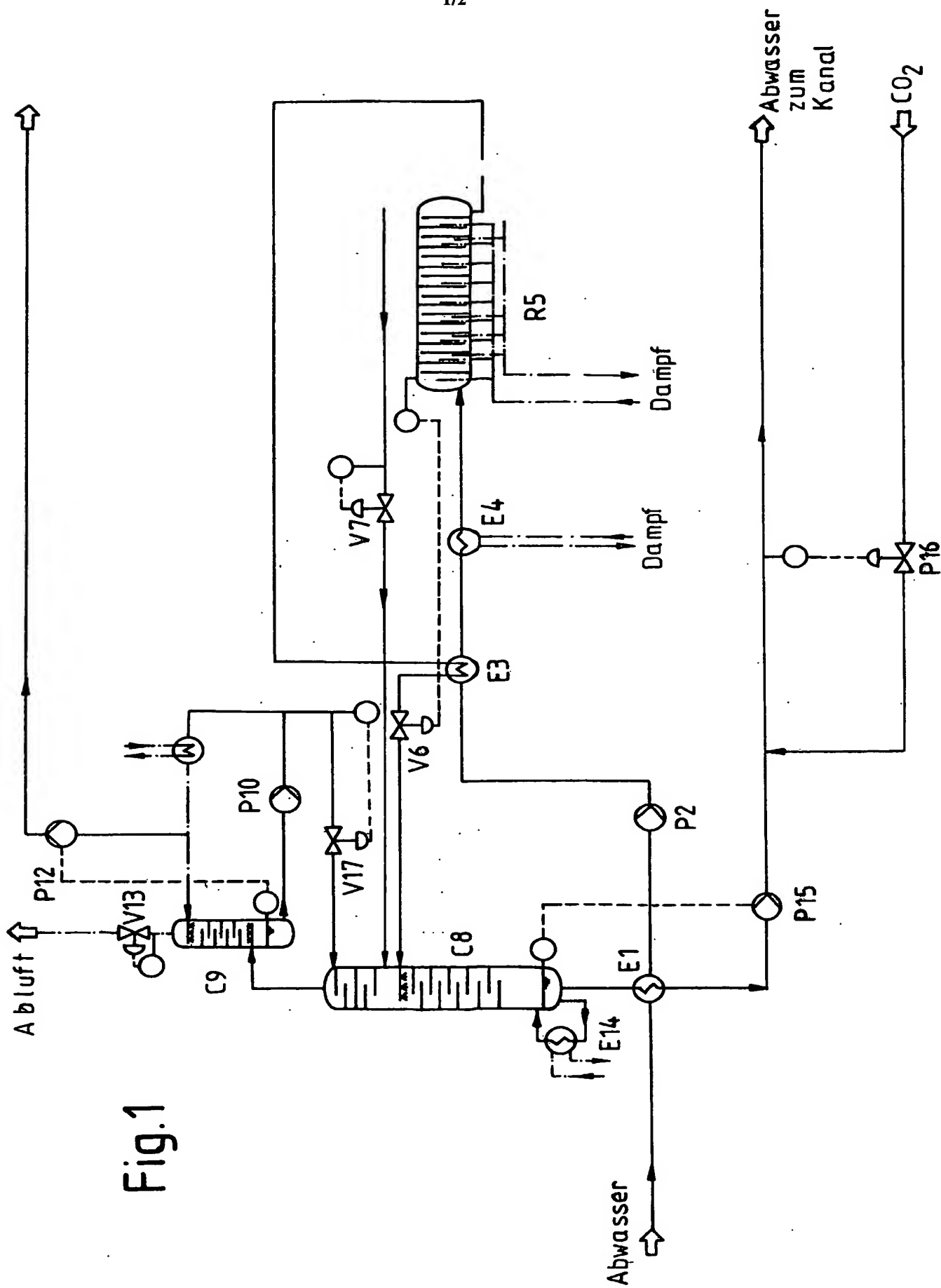


Fig. 2a

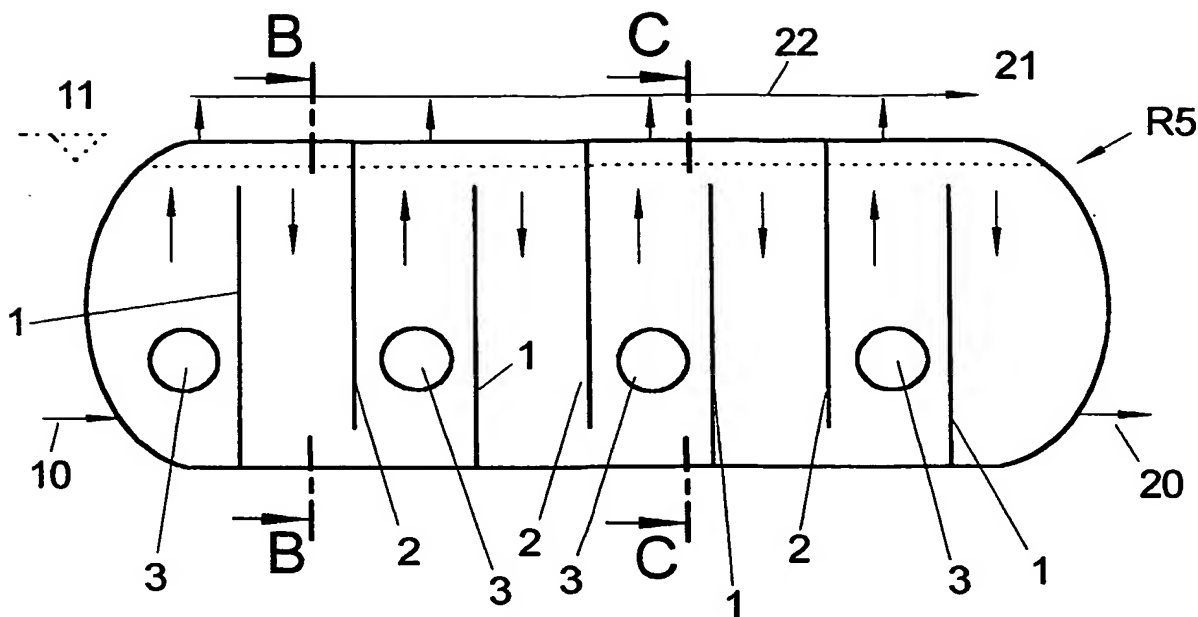


Fig. 2b

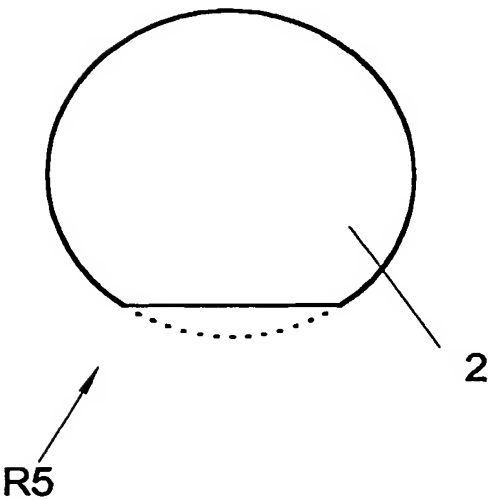
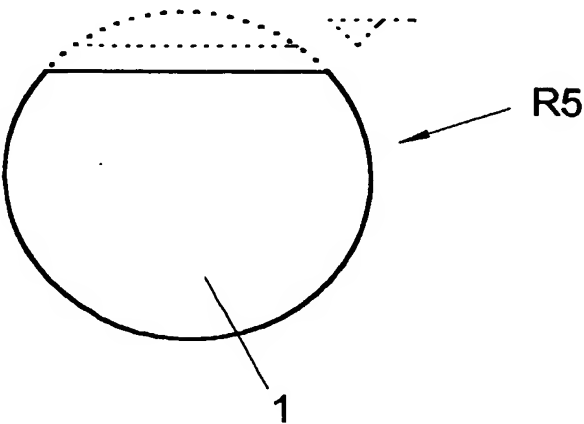


Fig. 2c



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/06589

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C02F1/04 C02F1/02 B01D3/14 B01D53/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C02F B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BIOSIS, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 838 574 A (COFER PASADENA KENNETH B) 10 June 1958 (1958-06-10) column 2, line 50 -column 3, line 16; figure 1 ---	1,2,4,6, 7,9
X	US 5 447 195 A (LUYTS GUIDO) 5 September 1995 (1995-09-05) column 3, line 15 -column 4, line 42; figure 1 ---	1-5,7
X	US 5 548 906 A (LEE DAE SUNG ET AL) 27 August 1996 (1996-08-27) column 3, line 63 -column 4, line 22; figure 1 column 4, line 59 -column 6, line 7 --- -/--	1,4,5,7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 2003

Date of mailing of the international search report

30/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glod, G



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/06589

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 497 493 A (FMC CORP) 12 January 1978 (1978-01-12) page 2, line 47 - line 116; claims 1-5 ---	10-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3 January 2001 (2001-01-03) & JP 2000 237761 A (KIKAI KAGAKU KENKYUSHO:KK), 5 September 2000 (2000-09-05) abstract ---	10-14
P,A	WO 02 081379 A (HAN JOO-HEE ;NOH MIN-JEONG (KR); SHIN YOUNG-HO (KR); CHOI YOUNG-JA) 17 October 2002 (2002-10-17) page 6 -page 8, line 20; claims 1-7; figure 1 -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/06589

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2838574	A	10-06-1958	NONE	
US 5447195	A	05-09-1995	BE 1007213 A5 DE 69416037 D1 DE 69416037 T2 EP 0628779 A2 ES 2129571 T3 JP 7071893 A	25-04-1995 04-03-1999 01-07-1999 14-12-1994 16-06-1999 17-03-1995
US 5548906	A	27-08-1996	KR 119766 B1 AU 690172 B2 AU 1121895 A BR 9408150 A CA 2177161 A1 CN 1142810 A ,B EP 0730561 A1 JP 9507036 T WO 9514640 A1 RU 2145573 C1	29-10-1997 23-04-1998 13-06-1995 05-08-1997 01-06-1995 12-02-1997 11-09-1996 15-07-1997 01-06-1995 20-02-2000
GB 1497493	A	12-01-1978	US 4013757 A BE 840817 A1 CA 1060593 A1 DE 2616054 A1 ES 447069 A1 IT 1059104 B JP 51126967 A NL 7604038 A	22-03-1977 15-10-1976 14-08-1979 28-10-1976 01-06-1977 31-05-1982 05-11-1976 19-10-1976
JP 2000237761	A	05-09-2000	NONE	
WO 02081379	A	17-10-2002	KR 2002078538 A WO 02081379 A1	19-10-2002 17-10-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C02F1/04 C02F1/02 B01D3/14 B01D53/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

# B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C02F B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BIOSIS, INSPEC

# C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 838 574 A (COFER PASADENA KENNETH B) 10. Juni 1958 (1958-06-10) Spalte 2, Zeile 50 -Spalte 3, Zeile 16; Abbildung 1 ---	1,2,4,6, 7,9
X	US 5 447 195 A (LUYTS GUIDO) 5. September 1995 (1995-09-05) Spalte 3, Zeile 15 -Spalte 4, Zeile 42; Abbildung 1 ---	1-5,7
X	US 5 548 906 A (LEE DAE SUNG ET AL) 27. August 1996 (1996-08-27) Spalte 3, Zeile 63 -Spalte 4, Zeile 22; Abbildung 1 Spalte 4, Zeile 59 -Spalte 6, Zeile 7 --- -/--	1,4,5,7, 8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glod, G

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 497 493 A (FMC CORP) 12. Januar 1978 (1978-01-12) Seite 2, Zeile 47 - Zeile 116; Ansprüche 1-5 ---	10-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3. Januar 2001 (2001-01-03) & JP 2000 237761 A (KIKAI KAGAKU KENKYUSHO:KK), 5. September 2000 (2000-09-05) Zusammenfassung ---	10-14
P,A	WO 02 081379 A (HAN JOO-HEE ;NOH MIN-JEONG (KR); SHIN YOUNG-HO (KR); CHOI YOUNG-JA) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) Seite 6 -Seite 8, Zeile 20; Ansprüche 1-7; Abbildung 1 -----	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2838574	A	10-06-1958	KEINE
US 5447195	A	05-09-1995	BE 1007213 A5 25-04-1995 DE 69416037 D1 04-03-1999 DE 69416037 T2 01-07-1999 EP 0628779 A2 14-12-1994 ES 2129571 T3 16-06-1999 JP 7071893 A 17-03-1995
US 5548906	A	27-08-1996	KR 119766 B1 29-10-1997 AU 690172 B2 23-04-1998 AU 1121895 A 13-06-1995 BR 9408150 A 05-08-1997 CA 2177161 A1 01-06-1995 CN 1142810 A ,B 12-02-1997 EP 0730561 A1 11-09-1996 JP 9507036 T 15-07-1997 WO 9514640 A1 01-06-1995 RU 2145573 C1 20-02-2000
GB 1497493	A	12-01-1978	US 4013757 A 22-03-1977 BE 840817 A1 15-10-1976 CA 1060593 A1 14-08-1979 DE 2616054 A1 28-10-1976 ES 447069 A1 01-06-1977 IT 1059104 B 31-05-1982 JP 51126967 A 05-11-1976 NL 7604038 A 19-10-1976
JP 2000237761	A	05-09-2000	KEINE
WO 02081379	A	17-10-2002	KR 2002078538 A 19-10-2002 WO 02081379 A1 17-10-2002